Beiträge zur Kenntnis

des

β-Naphtylsulfonacetons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen philosophischen Fakultät

der Grossh. Landesuniversität Rostock

vorgelegt

von

Friedrich Bolm

aus

Braunschweig.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Herrn

Geheimrat Prof. Dr. R. Otto

in aufrichtiger Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Die Darstellung von Ketonen, in denen ein oder zwei Wasserstoffatome durch Sulfonreste RSO_2[1] ersetzt sind, gelingt, indem man, nach der Vorschrift von R. Otto, Chlorketone auf sulfinsaure Salze einwirken lässt. R. und W. Otto[2] stellten auf diese Weise nachfolgende Sulfonketone dar und untersuchten sie mehr oder weniger ausführlich:

Monophenylsulfonaceton

$C_6H_5SO_2CH_2—CO—CH_3$,

Diphenylsulfonaceton

$C_6H_5SO_2CH_2—CO—CH_2C_6H_5SO_2$,

Mono-p-tolylsulfonaceton

$C_7H_7SO_2CH_2—CO—CH_3$,

Di-p-tolylsulfonaceton

$C_7H_7SO_2CH_2—CO—CH_2C_7H_7SO_2$

[1]) R bedeutet ein Radikal der Benzolreihe, z. B. C_6H_5, C_7H_7 u. s. w.

[2]) R. und W. Otto, J. pr. Ch. 36, 401.

und p-Tolylphenylsulfonaceton

$C_7H_7SO_2CH_2—CO—CH_2C_6H_5SO_2$.

Es wurde bei den ersten beiden Körpern die Ketonnatur nachgewiesen, und zwar reagierte das Monophenylsulfonaceton mit den üblichen Ketonreagentien ziemlich leicht, das Diphenylsulfonaceton dagegen weit schwieriger, meist nur bei Anwendung höherer Temperatur und höheren Druckes, mit Cyanwasserstoff jedoch konnten additionelle Verbindungen nicht dargestellt werden.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob und wie die Ketonnatur zum Ausdruck kommt, wenn in das Aceton der noch höher molekulare β-$C_{10}H_7SO_2$-Rest ein- oder zweimal eintritt, oder wenn zwei verschiedene Sulfongruppen eingeführt sind, z. B. neben der β-$C_{10}H_7SO_2$-Gruppe die $C_6H_5SO_2$- oder die p-$C_7H_7SO_2$-Gruppe; zumal die oben erwähnte Arbeit von R. und W. Otto beim Diphenylsulfonaceton erkennen lässt, dass der zweite $C_6H_5SO_2$-Rest die Reaktionsfähigkeit des Ketons bedeutend herabmindert.

Experimenteller Teil.

Mono-β-naphtylsulfonaceton.

$\beta\text{-}C_{10}H_7SO_2CH_2 - CO - CH_3$.

Zur Darstellung dieses Körpers lässt man Monochloraceton auf β-naphtalinsulfinsaures Alkali einwirken. Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO + C_{10}H_7SO_2Na = NaCl + \begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO.$$

65 g β-naphtalinsulfinsaures Natrium wurden mit 150 g 96 % Alkohol erhitzt und nach und nach solange heisses Wasser hinzugefügt, bis Lösung eintrat; die dann mit 27 g in wenig Alkohol gelöstem Chlorketon versetzte Flüssigkeit trübte sich unter Ausscheidung von Kochsalz und wurde nun auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Ketongeruches erwärmt. Die vom Kochsalz ab-

filtrierte braunrote Lösung behandelte man längere Zeit mit Tierkohle und verdampfte dann soviel Alkohol, bis eine Krystallausscheidung begann. Das nach dem Erkalten abgesaugte und mit kaltem Wasser gewaschene Reaktionsprodukt bestand aus gelblichen Blättchen und war fast rein. In weissen langgestreckten Blättern erhielt man das Sulfonketon durch Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol oder aus Eisessig.

Analysen:

I. 0,2156 g Substanz gaben 0,4977 g CO_2 = 0,1357 g C = 62,9 % C und 0,0966 g H_2O = 0,0107 g H = 5,0 % H.

II. 0,3470 g Substanz gaben 0,7978 g CO_2 = 0,2176 g C = 62,7 % C und 0,1530 g H_2O = 0,017 g H = 4,9 % H.

III. 0,2429 g Substanz gaben 0,2221 g $BaSO_4$ = 0,0305 g S = 12,6 % S.

IV. 0,4115 g Substanz gaben 0,3895 g $BaSO_4$ = 0,0535 g S = 13,0 % S.

Berechnet:		Gefunden:		
a. d. Formel $C_{13}H_{12}SO_3$	I.	II.	III.	IV.
C_{13} = 156 = 62,9 %.	62,9 %.	62,7 %.	—	—
H_{12} = 12 = 4,8 „	5,0 „	4,9 „	—	—
S = 32 = 12,9 „	—	—	12,6 %.	13,0 %.
O_3 = 48 = 19,4 „				
248 = 100 %.				

Das Mono-β-naphtylsulfonaceton schmilzt bei 120°. Es löst sich leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol und Essigester, in Eisessig, Benzol, Ligroin,

Äther und heissem Wasser. Unlöslich ist es in kaltem Wasser. Die Menge des durch Auskrystallisieren gewonnenen Rohproduktes betrug 80 % der theoretischen Ausbeute.

Das oben beschriebene Sulfonketon sollte nun auf seine Ketoneigenschaften untersucht werden. Es wurde zuerst versucht, eine Verbindung mit Hydroxylamin darzustellen.

Mono-β-naphtylsulfonacetoxim.

$$C_{10}H_7SO_2CH_2-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH_3$$

Die Komponenten wirken nach folgender Gleichung auf einander ein:

$$C_{10}H_7SO_2CH_2\diagdown \atop CH_3\diagup CO + NH_2OH = H_2O + C_{10}H_7SO_2CH_2\diagdown \atop CH_3\diagup C = NOH.$$

Das in Alkohol gelöste Keton wurde mit den entsprechenden Mengen wässeriger Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumkarbonat auf dem Wasserbade zusammengebracht. Es entwickelte sich sofort Kohlensäure, und die Flüssigkeit liess nach kurzem Erwärmen beim Erkalten reichliche Mengen eines weissen, krystallinischen Pulvers fallen, das nach dem Auswaschen und Umkrystallisieren aus ganz verdünntem Alkohol feine weisse Blättchen bildete.

Analysen:

I. 0,2204 g Substanz gaben 0,4810 g CO_2 = 0,1312 g C = 59,5 % C und 0,0984 g H_2O = 0,0109 g H = 5,0 % H.

II. 0,1895 g Substanz gaben bei 22° C. und 765 mm Barometerstand 8,7 ccm N = 0,009922 g N = 5,2 % N.

Berechnet:		Gefunden:	
auf die Formel $C_{13}H_{13}SNO_3$		I.	II.
C_{13} = 156 =	59,3 %.	59,5 %.	—
H_{13} = 13 =	4,9 „	5,0 „	—
S = 32 =	12,2 „	—	—
N = 14 =	5,3 „	—	5,2 %.
O_3 = 48 =	18,3 „		
263 =	100 %.		

Das Mono-β-naphtylsulfonacetoxim schmilzt bei 172°. Es löst sich leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol und Essigester, in Eisessig, Benzol und Äther. In heissem Wasser löst es sich reichlich, in kaltem nicht.

Mit Phenylhydrazin reagiert das Mono-β-naphtylsulfonaceton unter Bildung des Körpers:

Mono-β-naphtylsulfonacethydrazon.

$$C_{10}H_7SO_2CH_2-\underset{\|}{C}-CH_3$$
$$N_2HC_6H_5.$$

Folgende Gleichung veranschaulicht die Reaktion:

$$C_{10}H_7SO_2CH_2 \diagdown \atop CH_3 \diagup CO + C_6H_5HN-NH_2 =$$
$$H_2O + C_{10}H_7SO_2CH_2 \diagdown \atop CH_3 \diagup C = N_2HC_6H_5.$$

Eine Lösung des Ketons in Alkohol wurde mit den entsprechenden Mengen von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in wässeriger Lösung versetzt und auf dem Wasserbade etwa eine Stunde erwärmt. Man verdunstete die Lösung, in der das Hydrazon teilweise in gelben Krystallkörnern ausgefallen war, bei gewöhnlicher Temperatur und krystallisierte den Rückstand nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle um. Das Hydrazon bildete gelbliche Krystallkörner, die sich nach längerer Zeit bräunen.

Analysen:

I. 0,3419 g Substanz gaben 0,8439 g CO_2 = 0,2301 g C = 67,3 % C und 0,1760 g H_2O = 0,0196 g H = 5,7 % H.

II. 0,1752 g Substanz gaben bei 26° C. und 755 mm Barometerstand 13,5 ccm N = 0,01489 g N = 8,6 % N.

III. 0,3458 g Substanz gaben 0,2405 g $BaSO_4$ = 0,0330 g S = 9,5 % S.

Berechnet:			Gefunden:		
auf die Formel $C_{19}H_{18}SN_2O_2$			I.	II.	III.
C_{19} =	228 =	67,5 %.	67,3 %.	—	—
H_{18} =	18 =	5,3 „	5,7 „	—	—
S =	32 =	9,5 „	—	—	9,5 %.
N_2 =	28 =	8,3 „	—	8,6 %.	—
O_2 =	32 =	9,4 „			
	338 =	100 %.			

Der Schmelzpunkt des Mono-β-naphtylsulfonacethydrazons liegt bei 147°. Es löst sich in Methyl-

alkohol, Äthylalkohol, Eisessig, Essigester und Benzol. Unlöslich ist es in Äther, Ligroin und Wasser.

Die Verbindung des Mono-β-naphtylsulfonacetons mit Natriumbisulfit, die auch beim Monophenylsulfonaceton nicht rein erhalten werden konnte, war nicht darzustellen. In alkoholischer Lösung entstand sie weder bei gewöhnlichem, noch bei erhöhtem Drucke. Beim Schütteln des feinst gepulverten Sulfonketones mit einer konzentrierten Natriumbisulfitlösung entstand zwar ein voluminöser Krystallbrei, der wahrscheinlich die Verbindung darstellte; beim Auswaschen mit kaltem Wasser aber unverändertes Keton zurückliess. Es ist demnach anzunehmen, dass die stark negative Natur oder auch das hohe Molekulargewicht des β-Naphtylsulfonrestes das Zustandekommen einer festen Verbindung des β-Naphtylsulfonacetons mit Natriumbisulfit verhindert.

Mit Ammoniak verbindet sich das Sulfonketon zu einem Körper, der nicht, wie es bei den Ketonen für gewöhnlich der Fall ist, eine additionelle Verbindung darstellt, sondern durch Vereinigung des Gases mit dem Keton unter Wasserabspaltung entstanden ist. Da nach R. und W. Otto[1] auch das Monophenylsulfonaceton mit Ammoniak unter Wasserabspaltung ein Amin giebt, so war zu erwarten, dass sich entweder der Körper $\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix}$

[1]) R. und W. Otto, J. pr. Ch. 36, 401.

oder der Körper $\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = NH$ bilden würde. Welcher von beiden vorlag, konnte man durch eine Kohlenstoffbestimmung entscheiden, da beide Verbindungen um 4,3 % C. differieren. Nach den Analysenresultaten kommt dem Vereinigungsprodukt von Mono-β-naphtylaceton und Ammoniak nachstehende Formel zu:

Mono-β-naphtylsulfonacetamin.

$$C_{10}H_7SO_2CH_2 - C - CH_3$$
$$\|$$
$$NH.$$

Die Einwirkung des Ammoniaks ersieht man aus folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + NH_3 = H_2O +$$
$$\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = NH.$$

In die heisse alkoholische Lösung des Sulfonketones wurde bis zum Erkalten derselben ein starker Strom Ammoniakgas eingeleitet. Schon während des Eintretens und noch mehr beim Verdunsten schieden sich weisse Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in Form kleinster weisser Blättchen erhalten wurden.

Analysen:

I. 0,2118 g Substanz gaben 0,4918 g CO_2 = 0,1341 g C = 63,3 % C und 0,1063 g H_2O = 0,0118 g H = 5,6 % H.

II. 0,2085 g Substanz gaben bei 21° C. und 764 mm Barometerstand 10,6 ccm N = 0,01209 g N = 5,8 % N.

Berechnet: auf die Formel $C_{13}H_{13}SNO_2$			Gefunden: I.	II.
C_{13}	= 156	= 63,2 %.	63,3 %.	—
H_{13}	= 13	= 5,3 „	5,6 „	—
S	= 32	= 12,9 „	—	—
N	= 14	= 5,7 „	—	5,8 %.
O_2	= 32	= 12,9 „		
	247	= 100 %.		

Das Mono-β-naphtylsulfonacetamin schmilzt bei 124°. Es löst sich leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig und Essigester, in Äther, Benzol, Ligroin und heissem Wasser, in kaltem Wasser ist es unlöslich.

Als ein neues für viele Ketone charakteristisches Reagens fand Baumann[1] das Thiophenol. Auch hiermit reagierte das Mono-β-naphtylsulfonaceton leicht:

Mono-β-naphtylsulfonacetonmerkaptol

$$C_{10}H_7SO_2CH_2 - \underset{\wedge}{C} - CH_3$$
$$(C_6H_5S)_2.$$

Die Reaktionsgleichung ist folgende:

$$C_{10}H_7SO_2CH_2 \atop CH_3 > CO + 2\,C_6H_5HS = H_2O +$$

$$C_{10}H_7SO_2CH_2 \atop CH_3 > C < \begin{matrix} C_6H_5S \\ C_6H_5S. \end{matrix}$$

[1]) E. Baumann, Ber. Berl. chem. Ges. 19, 2803.

Feinst gepulvertes Sulfonketon wurde mit Merkaptan im Überschuss, Benzol und etwas erst geschmolzenem und dann gepulvertem Chlorzink zu einem dünnen Brei gemengt und ein starker Strom trocknen Salzsäuregases so lange hindurch geleitet, bis das Gemenge zusammengesintert war. Das nach dem Verdunsten des Benzols zurückbleibende braungelbe Reaktionsprodukt war schleimig und äusserst klebrig: erst nach längerem Liegen an der Luft erstarrte es zu einer festen Masse von strahlig krystallinischem Gefüge, die gepulvert, mit Wasser gewaschen und unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das so erhaltene Merkaptol bildet weisse, büschelförmig gruppierte Nädelchen.

Analysen:

I. 0,3358 g Substanz gaben 0,8174 g CO_2 = 0,2229 g C = 66,4 % C und 0,1599 g H_2O = 0,0178 g H = 5,3 % H.

II. 0,1827 g Substanz gaben 0,2796 g $BaSO_4$ = 0,0384 g S = 21,0 % S.

Berechnet:		Gefunden:	
für die Formel $C_{25}H_{22}S_3O_2$		I.	II.
C_{25} = 300 =	66,7 %.	66,4 %.	—
H_{22} = 22 =	4,9 „	5,3 „	—
S_3 = 96 =	21,3 „	—	21,0 %.
O_2 = 32 =	7,1 „		
450 =	100 %.		

Der Schmelzpunkt des Mono-β-naphtylsulfonacetonmerkaptols liegt bei 100°. Es löst sich sehr leicht

in Äther, in Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig, Essigester, Benzol und Ligroin. In Wasser ist es unlöslich.

Die verschiedensten Versuche, das Sulfonketon mit Cyanwasserstoff zu verbinden, hatten ein negatives Resultat; da auch das von R. und W. Otto untersuchte Mono-phenylsulfonaceton kein Cyanhydrin giebt, so kann behauptet werden, dass Aceton, in welches die RSO_2[1]-gruppe eingetreten ist, sich nicht mit Cyanwasserstoff vereinigt, oder doch wenigstens keine feste Verbindung mit demselben giebt.

Verhalten des Mono-β-naphtylsulfonacetons bei der Oxydation.

Da das Mono-β-naphtylsulfonaceton alle die charakteristischen Eigenschaften zeigte, die nach Analogie mit dem Phenylsulfonaceton zu erwarten waren, war es wahrscheinlich, dass der Körper bei der Oxydation entweder in Essigsäure und β-Naphtylsulfonameisensäure zerfiel:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle CO + 3O = CH_3COOH + C_{10}H_7SO_2COOH$$

[1]) Unter R sind Radikale der Benzolreihe zu verstehen.

oder in Ameisensäure und β-Naphtylsulfonessigsäure:

$$C_{10}H_7SO_2CH_2 \atop CH_3 > CO + 3\,O = HCOOH + C_{10}H_7SO_2CH_2COOH.$$

Um dies nachzuweisen, wurde das in heissem Wasser gelöste Keton mit der berechneten Menge einer 30% heissen Kaliumpermanganatlösung versetzt; es entwickelte sich sofort Kohlensäure. Die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrierte Lösung wurde auf dem Wasserbade konzentriert und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure destilliert. Im Destillate wurde die Essigsäure als Silberacetat nachgewiesen:

0,3114 g Substanz gaben 0,2668 g AgCl = 0,2008 g Ag = 64,5% Ag; CH_3COOAg erfordert 64,7% Ag. Der saure Destillationsrückstand wurde mit Pottasche neutralisiert, zur Trockne gedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Den heissen Auszug behandelte man mit Tierkohle, beim Erkalten schieden sich Krystallblättchen aus, die der Analyse nach β-naphtylsulfonsaures Kalium waren: 0,1813 g Substanz gaben 0,0648 g K_2SO_4 = 0,0290 g K = 16,0% K; $C_{10}H_7SO_2OK$ erfordert 15,9% K.

Die Resultate der Oxydation werden beiden Gleichungen gerecht; man braucht nur anzunehmen, dass die β-Naphtylsulfonameisensäure durch weitere Oxydation in β-Naphtalinsulfonsäure und Kohlensäure zerfällt:

$$C_{10}H_7SO_2COOH + O = C_{10}H_7SO_2OH + CO_2$$

oder dass bei der zweiten Gleichung die Ameisen-

säure durch Oxydation in Kohlensäure und Wasser und die β-Naphtylsulfonessigsäure mit diesem Wasser in Essigsäure und β-Naphtylsulfonsäure gespalten wird:

$$HCOOH + O = H_2O + CO_2 \text{ und}$$
$$C_{10}H_7SO_2CH_2COOH + H_2O = CH_3COOH + C_{10}H_7SO_2OH.$$

Um ein Aceton darzustellen, in welchem zwei Wasserstoffatome durch aromatische Sulfonreste ersetzt sind, wurde das Mono-β-naphtylsulfonaceton bromiert. Da bei dieser Bromierung kein einheitlich schmelzendes Produkt erhalten wurde und die Analyse verschiedener, vermeintlich reiner Monobromide meist zuviel Brom ergab, so war es wahrscheinlich, dass die Bromierung des Ketons sehr leicht von statten geht und zu höher gebromten Produkten führt, wie das auch nachgewiesen wurde.

Mono-β-naphtylsulfonmonobromaceton.

$$C_{10}H_7SO_2CH_2 - CO - CH_2Br.$$

Brom wirkt auf das Keton nach folgender Gleichung ein:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + 2\,Br = \begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ CH_2Br \end{matrix}\!\!>\!CO + HBr.$$

Zur Erzielung einer guten Ausbeute an reinem Rohprodukt, das frei von Verharzungen ist, wurde nach vielen Versuchen folgendermassen gearbeitet:

10 g reines Mono-β-naphtylsulfonaceton wurden auf dem Wasserbade in 40 ccm Eisessig gelöst und 6,5 g Brom, in 10 ccm Eisessig gelöst, tropfenweise (nach jedesmaligem Verschwinden der Bromfarbe) hinzugefügt. Die stark Bromwasserstoff entlassende Lösung erstarrte nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei, der von weisser Farbe und nach dem Auswaschen analysenrein war. Durch Umkrystallisation aus Eisessig oder starkem Alkohol erhalten, stellt es ein weisses Krystallpulver dar.

Analysen:

I. 0,3041 g Substanz gaben 0,5285 g CO_2 = 0,1441 g C = 47,4 % C und 0,0988 g H_2O = 0,011 g H = 3,6 % H.

II. 0,2556 g Substanz gaben 0,1472 g AgBr = 0,0626 g Br = 24,5 % Br.

III. 0,3835 g Substanz gaben 0,2215 g AgBr = 0,0943 g Br = 24,6 % Br.

Berechnet:		Gefunden:		
auf die Formel $C_{13}H_{11}SO_3Br$		I.	II.	III.
C_{13} = 156	= 47,7 %.	47,4 %.	—	—
H_{11} = 11	= 3,4 „	3,6 „	—	—
S = 32	= 9,8 „	—	—	—
O_3 = 48	= 14,6 „	—	—	—
Br = 80	= 24,5 „	—	24,5 %.	24,6 %.
327	= 100 %.			

Das durch die Analyse als rein befundene Monobromid schmolz bei 130—132°. Mehrere andere Produkte, die entweder auf gleiche Weise aus Mono-

β-naphtylsulfonaceton verschiedener Reinheit, oder durch schnellere oder langsamere Bromierung in konzentrierterer oder verdünnterer Eisessiglösung dargestellt waren, schmolzen bei 127°—136° und zeigten einen Mehrgehalt an Brom bis zu 1 %.

Das Mono-β-naphtylsulfonmonobromaceton löst sich sehr leicht in Essigester und Benzol, in Eisessig, Methylalkohol, Äthylalkohol und Ligroin. Unlöslich ist es in Wasser und Äther.

Das nächst höhere Bromierungsprodukt ist das:

Mono-β-naphtylsulfondibromaceton.

$C_{10}H_7SO_2CH_2—CO—CHBr_2$.

Dasselbe entsteht ebenso leicht wie das vorige nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle CO + 4Br = \left.\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ CHBr_2 \end{matrix}\right\rangle CO + 2HBr.$$

Die Darstellung geschah analog der des vorigen Körpers (5 g Keton, 25 ccm Eisessig, 6,5 g Brom). Nach dem Erkalten, Absaugen und Umkrystallisieren aus Eisessig wurde das Dibromid in radial gruppierten, feinen weissen Nädelchen erhalten.

Analyse:

0,2380 g Substanz gaben 0,2194 g AgBr = 0,0933 g Br = 39,2 % Br.

Berechnet auf die Formel

$$\underbrace{C_{13}H_{10}SO_3Br_2}_{406}$$

werden 39,4 % Br erfordert.

Der analysierte Körper schmolz bei 155°—157°. Zwei andere, aus Sulfonketon verschiedener Reinheit dargestellte Dibromide schmolzen höher und gaben über 1 % mehr oder weniger Brom als erforderlich. Beide Bromide zeigen gleiches Verhalten gegen Lösungsmittel.

Um zu sehen, wie viel Brom sich bei Wasserbadtemperatur in das Mono-β-naphtylsulfonaceton einführen lässt, wurde solange bromiert, bis die Bromfarbe auch nach längerem Erwärmen bestehen blieb. Das Reaktionsprodukt stellte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig ein weisses Krystallmehl dar.

Analysen:

I. 0,1965 g Substanz gaben 0,2585 g AgBr = 0,11 g Br = 56,0 % Br.

II. 0,1836 g Substanz gaben 0,2426 g AgBr = 0,1032 g Br = 56,2 % Br.

III. 0,1853 g Substanz gaben 0,2420 g AgBr = 0,1030 g Br = 55,6 % Br.

IV. 0,2646 g Substanz gaben 0,1041 g $BaSO_4$ = 0,0143 g S = 5,4 % S.

Berechnet auf die Formel

$$\underbrace{C_{13}H_8SO_3Br_4}_{564}$$

werden 56,7 % Br und 5,7 % S erfordert.

Für das Mono-β-naphtylsulfontribromaceton von der empirischen Formel $C_{13}H_9SO_3Br_3$ berechnen sich 49,5 % Br und 6,6 % S. Der Unterschied zwischen dem Tri- und Tetrabromid beträgt 7,2 % an Brom. Man muss also, den Analysen zufolge, annehmen, dass bei obiger Behandlung ein Körper entstanden ist, der mit Tribromid gemischtes Tetrabromid vorstellt. Die Grenze der Bromaufnahme würde daher erreicht sein, wenn das eine Wasserstoffatom der mit dem Sulfonreste verbundenen CH_2-Gruppe und die drei Wasserstoffatome der CH_3-Gruppe durch Brom substituiert sind:

$$C_{10}H_7SO_2CHBr\diagdown\atop CBr_3\diagup CO.$$

Eine eingehendere Untersuchung der höheren Bromierungsstufen des Mono-β-naphtylsulfonacetons unterblieb, weil sie ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit war.

Die Versuche, durch Behandlung des Bromides[1] mit feuchtem Silberoxyd oder mit Wasser unter Druck einen Ketonalkohol darzustellen, waren erfolglos. Bei der Behandlung mit Kalilauge (wässeriger oder alkoholischer) wurde das Halogen auch nicht durch die Hydroxylgruppe ersetzt, sondern es trat Spaltung ein: nachgewiesen wurden Bromkalium und β-Naphtylmethylsulfon, so dass die Einwirkung in folgender Weise verläuft:

---

[1]) Abkürzung für das Monobromid des Mono-β-naphtylsulfonacetons.

$$\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ CH_2Br \end{matrix}\!\!>CO + 2KOH =$$

$$KBr + C_{10}H_7SO_2CH_3 + CH_2(OH)COOK.$$

Bei dem Versuche, das Halogen durch die Cyangruppe zu ersetzen und dann durch Verseifung zu einer Ketonkarbonsulfonsäure zu gelangen, wurde β-naphtalinsulfinsaures Kalium und Bromkalium erhalten; das dritte Spaltungsprodukt konnte wegen der beim Versuche auftretenden Schwärzung und Verharzung nicht gefasst werden.

Während nun die Versuche, das Bromatom durch die Hydroxyl- oder die Cyan- bezw. die Karboxylgruppe zu ersetzen, negative Resultate ergaben, konnten Ketone mit zwei gleichen oder verschiedenen aromatischen Sulfongruppen durch Behandlung des Bromides mit den entsprechenden sulfinsauren Alkalisalzen erhalten werden.

Di-β-naphtylsulfonaceton.

$$C_{10}H_7SO_2CH_2 - CO - CH_2C_{10}H_7SO_2.$$

Die Komponenten, Bromid und β-naphtalinsulfinsaures Natrium, wirken nach folgender Gleichung auf einander ein:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ CH_2Br \end{matrix}\!\!>CO + C_{10}H_7SO_2Na =$$

$$NaBr + \begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_{10}H_7SO_2CH_2 \end{matrix}\!\!>CO.$$

Die alkoholische Lösung des Bromides wurde mit einer überschüssigen Menge von ebenfalls in

Alkohol gelöstem, sulfinsaurem Salz auf dem Wasserbade erwärmt und die bald schwarz gewordene Flüssigkeit längere Zeit mit Tierkohle erwärmt. Nach dem Erkalten fand sich das Reaktionsprodukt als gelbes Krystallmehl am Boden, das man durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle in feinen weissen Nadeln erhielt.

Analysen:

I. 0,1816 g Substanz gaben 0,4175 g CO_2 = 0,1138 g C = 62,7 % C und 0,0703 g H_2O = 0,00781 g H = 4,3 % H.

II. 0,2764 g Substanz gaben 0,6395 g CO_2 = 0,1744 g C = 63,1 % und 0,1106 g H_2O = 0,0123 g H = 4,4 % H.

III. 0,3173 g Substanz gaben 0,3489 g $BaSO_4$ 0,0479 g S = 15,1 % S.

Berechnet:		Gefunden:		
auf die Formel $C_{23}H_{18}S_2O_5$		I.	II.	III.
C_{23} = 276	= 63,0 %.	62,7 %.	63,1 %.	—
H_{18} = 18	= 4,1 „	4,3 „	4,4 „	—
S_2 = 64	= 14,6 „	—	—	15,1 %.
O_5 = 80	= 18,3 „			
438	= 100 %.			

Das Di-β-napthylsulfonaceton schmilzt bei 200°. Es löst sich in Eisessig und Essigester, sehr schwer in heissem Äthylalkohol, es löst sich nicht in Äthylalkohol, in Methylalkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Wasser.

Die Ausbeute war gering; es scheinen sich ausser der formulierten Reaktion noch Zersetzungen des Bromides zu vollziehen, was jedenfalls der Grund

ist, dass bei der fraglichen Umsetzung stets Dunkelfärbung und harzige Produkte auftreten. Die saure Reaktion der schwarzen Flüssigkeit kann man sich erklären, wenn man daran denkt, dass das Monobromid meistens durch Dibromid verunreinigt ist, analog dem von R. und W. Otto nachgewiesenen Verhalten des Monophenylsulfondibromacetons gegen benzolsulfinsaures Natrium, und zwar nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_7SO_2CH_2\atop CHBr_2\!\!>\!\!CO + C_{10}H_7SO_2Na + H_2O = NaBr$$

$$+ C_{10}H_7SO_2OH + {C_{10}H_7SO_2CH_2\atop CH_2Br}\!\!>\!\!CO.$$

Die entstehende Sulfonsäure bewirkt die saure Reaktion. Aus obiger Gleichung ersieht man auch die Notwendigkeit, überschüssiges sulfinsaures Natrium anzuwenden, da ein Teil desselben zur Überführung des Dibromides in Monobromid gebraucht wird, und das übrige dann erst mit dem letztgenannten Körper, das Di-β-naptylsulfonaceton, bildet.

β-Naphtyl-p-tolylsulfonaceton.

$$C_{10}H_7SO_2CH_2 — CO — CH_2C_7H_7SO_2.$$

Der Körper entsteht aus Bromid und p-tolylsulfinsaurem Natrium nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_7SO_2CH_2\atop CH_2Br + C_7H_7SO_2Na = NaBr +$$

$$C_{10}H_7SO_2CH_2\atop C_7H_7SO_2CH_2\!\!>\!\!CO.$$

Alkoholische Lösungen der beiden Komponenten, vom sulfinsauren Natrium ein Überschuss, wurden mit einander auf dem Wasserbade erwärmt; schon nach zehn Minuten schied sich der Körper in flockiger Form aus. Man erwärmte noch einige Minuten und liess erkalten. Nach dem Erkalten, Waschen und Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Körper bei guter Ausbeute als weisses Krystallmehl erhalten. Schon das Rohprodukt war weiss und fast chemisch rein.

Analyse:

0,3159 g Substanz gaben 0,6931 g CO_2 = 0,1890 g C = 59,8 % C und 0,1231 g H_2O = 0,0137 g H = 4,3 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
auf die Formel $C_{20}H_{18}S_2O_5$		
C_{20} =	240 = 59,7 %.	59,8 %.
H_{18} =	18 = 4,5 „	4,3 „
S_2 =	64 = 15,9 „	
O_5 =	80 = 19,9 „	
	402 = 100 %.	

Das β-Naphtyl-p-tolylsulfonaceton schmilzt bei 185° unter Verkohlung. Es löst sich in Eisessig, Essigester, Benzol und heissem Alkohol, sehr schwer löslich ist es in kaltem Alkohol, in Äther und Ligroin, unlöslich ist es in Wasser.

β-Naphtylphenylsulfonaceton.

$C_{10}H_7SO_2CH_2—CO—CH_2C_6H_5SO_2$.

Monobromid und phenylsulfinsaures Natrium vereinigen sich nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ CH_2Br \end{matrix}\!\!>\!CO + C_6H_5SO_2Na =$$

$$NaBr + \begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_6H_5SO_2CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Die Darstellung ist analog der des Di-β-naphtylsulfonacetons; man erwärmte auf dem Wasserbade bis zur Schwarzfärbung und behandelte längere Zeit mit Tierkohle. Bei dem Erkalten der abfiltrierten hellbraunen Lösung fielen feine braune Nadeln, die durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle weiss erhalten wurden.

Analyse:

0,2313 g Substanz gaben 0,4960 g CO_2 = 0,1353 g C = 58,5 % C und 0,0927 g H_2O = 0,0103 g H = 4,4 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
auf die Formel $C_{19}H_{16}S_2O_5$		
C_{19}	= 228 = 58,7 %.	58,5 %.
H_{16}	= 16 = 4,1 „	4,4 „
S_2	= 64 = 16,5 „	
O_5	= 80 = 20,7 „	
	388 = 100 %.	

Das β-Naphtylphenylsulfonaceton schmilzt bei 144°. Es löst sich leicht in warmem Eisessig und Alkohol, in Methylalkohol, Benzol und Essigester, unlöslich ist es in Äther, Ligroin und Wasser.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war nun festzustellen, inwieweit die drei vorbeschriebenen Sulfonketone den Charakter von Ketonverbindungen zeigten.

Alle drei Ketone gaben keine Verbindung mit Natriumbisulfit, Thiophenol und Cyanwasserstoff. Bei den übrigen Versuchen stellte es sich heraus, dass die Ketongruppe ihre Aktivität bei gewöhnlichen Druckverhältnissen fast ganz verloren hatte und sich mit den üblichen Reagentien nur unter ziemlich hohem Druck vereinigte.

Dargestellt wurden: das

Di-β-naphtylsulfonacetoxim.

$$C_{10}H_7SO_2CH_2 - \underset{\underset{NOH.}{\|}}{C} - CH_2C_{10}H_7SO_2$$

Die Reaktionsgleichung ist folgende:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_{10}H_7SO_2CH_2 \end{matrix}\right\rangle CO + NH_2OH =$$

$$H_2O + \left.\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_{10}H_7SO_2CH_2 \end{matrix}\right\rangle C = NOH.$$

Die entsprechende Menge von Keton, salzsaurem Hydroxylamin und Soda wurden im Rohr mit 50 % Alkohol übergossen und das zugeschmolzene Rohr etwa 5 Stunden auf 140° erhitzt. Der erkaltete Inhalt war eine klare gelbe Lösung, die beim Ver-

dunsten in der Kälte einen graugelben Rückstand hinterliess, der nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Die gelblichen, feinkörnigen Krystalle zeigten Rhomboederform und konnten nach nochmaligem Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle farblos erhalten werden.

Analyse:

0,2202 g Substanz gaben bei 20° C. und 758 mm Barometerstand 5,8 ccm N = 0,006618 g N 3,0 % N.

	Berechnet:		Gefunden:
auf die Formel $C_{23}H_{19}S_2O_5N$			
C_{23} =	276 =	60,9 %.	—
H_{19} =	19 =	4,2 „	—
S_2 =	64 =	14,1 „	—
O_5 =	80 =	17,7 „	—
N =	14 =	3,1 „	3,0 %.
	453 =	100 %.	

Das Di-β-naphtylsulfonacetoxim schmilzt bei 116°. Es löst sich leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol und Benzol, in Eisessig und Essigester, unlöslich ist es in Äther, Ligroin und Wasser.

β-Naphtyl-p-tolylsulfonacetoxim.

$$C_{10}H_7SO_2CH_2—\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}—CH_2C_7H_7SO_2.$$

Der Körper entsteht nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_7H_7SO_2CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + NH_2OH =$$

$$\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_7H_7SO_2CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C = NOH + H_2O.$$

Entsprechende Mengen des Ketons, salzsauren Hydroxylamins und Natriumkarbonat wurden im geschlossenen Rohre mit 50 % Alkohol etwa sieben Stunden im Wasserbade erwärmt. Den Inhalt des erkalteten Rohres, eine gelbliche Lösung, verdunstete man in der Kälte, wusch den Rückstand mit kaltem Wasser und krystallisierte ihn unter Anwendung von Tierkohle aus verdünntem Alkohol um. Das Oxim wurde in Form eines weissen, aus mikroskopisch kleinen Prismen bestehenden Krystallpulvers erhalten.

Analysen:

I. 0,2870 g Substanz gaben 0,6043 g CO_2 = 0,1648 g C = 57,4 % C und 0,1285 g H_2O = 0,0143 g H = 5,0 % H.

II. 0,1864 g Substanz gaben bei 19° C. und 756 mm Barometerstand 5,9 ccm N = 0,006747 g N = 3,6 % N.

Berechnet:		Gefunden:	
a. d. Formel $C_{20}H_{19}S_2O_5N$		I.	II.
C_{20} = 240 =	57,6 %.	57,4 %.	—
H_{19} = 19 =	4,6 „	5,0 „	—
S_2 = 64 =	15,3 „	—	—
O_5 = 80 =	19,2 „	—	—
N = 14 =	3,3 „	—	3,6 %.
417 =	100 %.		

Das β-Naphtyl-p-tolylsulfonacetoxim schmilzt bei 158 °. Es ist leicht löslich in Äthylalkohol, Essigester und Benzol, in Methylalkohol und Eisessig. Es löst sich nicht in Äther, Ligroin und Wasser.

β-Naphtylsulfonaceton verbindet sich leicht mit Hydroxylamin.

β-Naphtylphenylsulfonacetoxim.

$$C_{10}H_7SO_2CH_2 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_2C_6H_5SO_2$$

Der Körper entsteht nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_6H_5SO_2CH_2 \end{matrix}\right\rangle CO + NH_2OH = H_2O + \left.\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_6H_5SO_2CH_2 \end{matrix}\right\rangle C = NOH.$$

Sulfonketon, salzsaures Hydroxylamin und Soda, in entsprechenden Mengen, wurden in alkoholischer bezw. wässeriger Lösung zusammengebracht und im Kölbchen mit Steigrohr mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung hinterliess nach dem Verdunsten in der Kälte und Waschen mit kaltem Wasser einen weissen Rückstand, der beim Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig wasserhelle, kurze Nädelchen bildete.

Analyse:

0,1830 g Substanz gaben bei 25 ° C. und 758 mm Barometerstand 6,1 ccm N = 0,006785 g N = 3,7 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
auf die Formel $C_{19}H_{17}S_2O_5N$		
C_{19}	= 228 = 56,6 %	—
H_{17}	= 17 = 4,2 „	—
S_2	= 64 = 15,9 „	—
O_5	= 80 = 19,8 „	—
N	= 14 = 3,5 „	3,7 %.
	403 = 100 %.	

Das β-Naphtylphenylsulfonacetoxim schmilzt bei 167°. Es löst sich leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig und Essigester, schwer in Benzol. Unlöslich ist es in Ligroin, Äther und Wasser.

β-Naphtyl-p-tolylsulfonacethydrazon.

$$C_{10}H_7SO_2CH_2 - C(=N_2HC_6H_5) - CH_2C_7H_7SO_2$$

Die Reaktionsgleichung ist folgende:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7SO_2CH_2\\C_7H_7SO_2CH_2\end{matrix}\right\rangle CO + C_6H_5HN - NH_2 =$$

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7SO_2CH_2\\C_7H_7SO_2CH_2\end{matrix}\right\rangle C = N_2HC_6H_5 + H_2O.$$

Entsprechende Mengen von β-Naphtyl-p-sulfonaceton, salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat wurden mit 50% Alkohol in geschlossener Röhre etwa 5 Stunden auf 140° erhitzt; das nach dem Erkalten geöffnete Rohr enthielt eine rötliche Lösung, die beim Verdunsten goldgelbe Nadelbüschel ausschied. Der Verdunstungsrückstand wurde mit kaltem

Wasser gewaschen und wiederholt unter Zusatz von Tierkohle erst aus Alkohol, dann aus Benzol umkrystallisiert. Das Hydrazon bildet feine goldgelbe Nädelchen.

Analyse:

0,1811 g Substanz gaben bei 20° C. und 758 mm Barometerstand 10,5 ccm N = 0,001198 g N = 6,6 % N.

	Berechnet:		Gefunden:
a. d. Formel $C_{26}H_{24}S_2O_4N_2$			
C_{26} =	312 =	63,4 %.	—
H_{24} =	24 =	4,0 „	—
S_2 =	64 =	13,0 „	—
O_4 =	64 =	13,0 „	—
N_2 =	28 =	5,7 „	6,6 %.
	492 =	100 %.	

Der Analyse zufolge enthält das Sulfonacethydrazon 0,9 % N mehr als die Theorie erfordert. Man muss daher annehmen, dass die goldgelbe Farbe herrührt von einer von dem Hydrazon nicht zu trennenden stickstoffreicheren Verbindung.

Das β-Naphtyl-p-tolylsulfonacethydrazon schmilzt bei 186°. Es löst sich leicht in Äther, in Methylalhohol, Äthylalkohol, Eisessig, Essigester, Benzol und Ligroin. Unlöslich ist es in Wasser.

β-Naphtylphenylsulfonacethydrazon.

$$C_{10}H_7SO_2CH_2 - C - CH_2C_6H_5SO_2$$
$$\|$$
$$N_2HC_6H_5.$$

Das Hydrazon bildet sich nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_6H_5SO_2CH_2 \end{matrix}\right\rangle CO + C_6H_5HN - NH_2 =$$

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_6H_5SO_2CH_2 \end{matrix}\right\rangle C = N_2HC_6H_5 + H_2O.$$

Die nötigen Mengen Sulfonketon, salzsaures Phenylhydrazin und Natriumacetat wurden mit 50 % Alkohol übergossen und etwa 5 Stunden in geschlossener Röhre auf 140 ° erhitzt. Beim Erkalten schied sich ein gelbes Krystallmehl aus; man verdunstete den ganzen Rohrinhalt in der Kälte, wusch den Rückstand mit kaltem Wasser und krystallisierte ihn aus Alkohol um. Der Körper bildet ein gelbweisses, aus kleinsten Nädelchen bestehendes Krystallpulver.

Analyse:

0,2106 g Substanz gaben bei 21° C. und 759 mm Barometerstand 10,4 ccm N = 0,001182 g N = 5,6 % N.

	Berechnet:		Gefunden:
a. d. Formel $C_{25}H_{22}S_2O_4N_2$			
C_{25} =	300 =	62,8 %.	—
H_{22} =	22 =	4,6 „	—
S_2 =	64 =	13,4 „	—
O_4 =	64 =	13,4 „	—
N_2 =	28 =	5,8 „	5,6 %.
	478 =	100 %.	

Das β-Naphtylphenylsulfonacethydrazon schmilzt bei 175°. Es löst sich leicht in Benzol, Ligroin und Essigester, in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig. Unlöslich ist es in Äther und Wasser.

β-Naphtyl-p-tolylsulfonacetamin.

$$C_{10}H_7SO_2CH_2—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—CH_2C_7H_7SO_2$$

Das Keton verbindet sich mit Ammoniak unter Wasserabspaltung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7SO_2CH_2\\C_7H_7SO_2CH_2\end{matrix}\right\rangle CO + NH_3 =$$

$$H_2O + \left.\begin{matrix}C_{10}H_7SO_2CH_2\\C_7H_7SO_2CH_2\end{matrix}\right\rangle C = NH.$$

Das im Rohr befindliche Sulfonketon wurde mit 50 % Alkohol übergossen und in dasselbe solange Ammoniakgas geleitet, bis beim Umschütteln Lösung erfolgt und dieselbe mit dem Gase gesättigt war.[1]

Das Rohr wurde nun zugeschmolzen und etwa 5 Stunden bei 100° erhitzt, nach dem Erkalten und Öffnen verdunstet und der schmutziggelbe Rückstand mit heissem Benzol ausgezogen, wobei Schmieren zurückblieben. Das Benzol liess beim Verdunsten ein weisses Mehl zurück, woraus man beim Um-

[1]) Als man diese Lösung freiwillig verdunsten liess, bekam man trotz anscheinend eingetretener Reaktion kein Amin, sondern unverändertes Keton. Es scheint das entstandene Amin also erst unter Druck stabil genug zu werden, um eine Isolation möglich zu machen.

krystallisieren aus ganz verdünntem Alkohol das Amin in Form eines weissen, feinkrystallinischen Pulvers erhielt.

Analyse:

0,3521 g Substanz gaben bei 19° C. und 756 mm Barometerstand 9,6 ccm N = 0,001098 g N = 3,1 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
a. d. Formel $C_{21}H_{19}S_2O_4N$		
C_{21} = 240	= 59,8 %.	—
H_{19} = 19	= 4,7 „	—
S_2 = 64	= 16,0 „	—
O_4 = 64	= 16,0 „	—
N = 14	= 3,5 „	3,1 %.
401	= 100 %.	

Das β-Naphtyl-p-tolylsulfonacetamin schmilzt bei 126°. Es löst sich sehr leicht in Äthylalkohol, in Methylalkohol, Benzol, Eisessig, Essigester, nicht in Äther, Ligroin und Wasser.

Aus Mangel an Material wurden die Verbindungen **Di-β-naptylsulfonacetamin** und **β-Naphtylphenylsulfonacetamin** nicht isoliert; sie entstehen auf gleiche Weise wie das vorige Amin.

Zum Beweise wurde das in Alkohol fast unlösliche Di-β-naphtylsulfonacetamin mit einer zu seiner Lösung lange nicht hinreichenden Menge 50 % Alkohols übergossen und unter Einleiten von Ammoniakgas auf dem Wasserbade erwärmt; die bald eintretende Lösung zeigte die Einwirkung des Gases auf das Keton an. Dasselbe gilt von der Reaktion des β-Naphtylphenylsulfonacetons mit Ammoniak.

Zum Schluss sollen noch zwei Körper erwähnt werden, die durch Einwirkung von Thiophenolnatrium und β-Thionaphtolnatrium auf das β-Naphtylsulfonmonobromaceton entstanden. In ihnen waren neben der β-Naphtylsulfongruppe einmal ein C_6H_5S-, das andere Mal ein $C_{10}H_7S$-Rest eingetreten.

Es sollte nun versucht werden, durch Oxydation dieser Thioäther zu Körpern zu gelangen, die identisch mit den schon bekannten Sulfonketonen sein mussten.

Thiophenyl-β-naphtylsulfonaceton.

$C_{10}H_7SO_2CH_2—CO—CH_2C_6H_5S.$

Die Reaktion verläuft in folgender Weise:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ CH_2Br \end{matrix}\!\!>CO + C_6H_5SNa = NaBr + \begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_6H_5SCH_2 \end{matrix}\!\!>CO.$$

Entsprechende Mengen der Körper in alkoholischer Lösung wurden auf dem Wasserbade bis zur Braunfärbung erwärmt und dann mit Tierkohle behandelt. Die gelbe Lösung wurde kalt verdunstet und der mit Wasser gewaschene Rückstand aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Der Thioäther bildet gelblichweisse Blätter.

Analysen:

I. 0,2396 g Substanz gaben 0,5620 g CO_2 = 0,1533 g C = 64,0 % C und 0,1090 g H_2O = 0,0121 g H = 5,1 % H.

II. 0,3517 g Substanz gaben 0,4661 g $BaSO_4$ = 0,0641 g S = 18,2 % S.

Berechnet:			Gefunden:	
für die Formel $C_{19}H_{16}S_2O_3$			I.	II.
C_{19} = 22	= 64,0 %		64,0 %	—
H_{16} = 16	= 4,5	„	5,1 „	—
S_2 = 64	= 18,0	„	—	18,2 %
O_3 = 48	= 13,5	„	—	—
356	= 100 %			

Das Thiophenyl-β-naphtylsulfonaceton schmilzt bei 141°. Es löst sich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig, Essigester, Äther, Ligroin und Benzol. Unlöslich ist es in Wasser.

β-Thionaptyl-β-naphtylsulfonaceton.

$C_{10}H_7SO_2CH_2—CO—CH_2C_{10}H_7S$.

Die Gleichung für diese Reaktion ist folgende:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ CH_2Br \end{matrix}\!\!>\!CO + C_{10}H_7SNa = NaBr + \begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_{10}H_7SCH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Eine dem anzuwendenden Ketone entsprechende Menge β-Naphtylsulfhydrat wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit der nötigen Menge Natrium allmählich versetzt. Die so erhaltene Thionaphtolnatriumlösung wurde mit der alkoholischen Sulfonketonlösung bis zur Schwarzfärbung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei ein gelbes Pulver ausfiel.

Nach dem Erkalten, Abfiltrieren und Waschen erhielt man den Körper durch Umkrystallisieren aus Ligroin in kleinsten weissen Blättchen.

Analyse:

0,2316 g Substanz gaben 0,5760 g CO_2 = 0,1571 g C = 67,8 % C und 0,1 g H_2O = 0,0111 g H = 4,8 % H.

Berechnet:		Gefunden:
auf die Formel $C_{23}H_{18}S_2O_3$		
C_{23} = 276	= 68,0 %	67,8 %
H_{18} = 18	= 4,4 „	4,8 „
S_2 = 64	= 15,8 „	—
O_3 = 48	= 11,8 „	—
406	= 100 %	

Das β-Naphtylsulfonthionaphtylaceton schmilzt bei 133°. Es löst sich leicht in Benzol, Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Ligroin, Eisessig und Essigester. Unlöslich ist es in Wasser.

Beide Thioäther konnten durch Oxydation mit mässig warmer 30 % Kaliumpermanganatlösung in die entsprechenden Sulfonketone übergeführt werden, ohne dass dabei das ganze Ketonmolekül Oxydation erlitt:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_6H_5SCH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + 2O = \begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_6H_5SO_2CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO.$$

$$\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_{10}H_7SCH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + 2O = \begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_{10}H_7SO_2CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Schluss.

Die in dieser Arbeit geführte Untersuchung zeigt also, dass die untersuchten Ketone mit einem oder zwei RSO_2[1] Resten ihren Ketoncharakter beibehalten, dass jedoch, wenn zwei dieser Reste eingetreten sind, die Reaktionsfähigkeit unter gewöhnlichen Umständen erheblich vermindert wird, so dass erst unter erhöhtem Druck bezw. erhöhter Temperatur eine Vereinigung der Disulfonketone mit den angewendeten Reagentien zu erzielen war.

Zusammenstellung der Hauptergebnisse vorliegender Untersuchung:

I. **Mono-β-naphtylsulfonaceton**

gab eine Verbindung mit

1. Hydroxylamin,
2. Phenylhydrazin,
3. Ammoniak,
4. Thiophenol.

[1]) $R = C_6H_5$, C_7H_7, $C_{10}H_7$ u. s. w.

Keine Verbindung wurde erhalten mit

1. Natriumbisulfit,
2. Cyanwasserstoff.

Durch Oxydation trat Zerfall in Kohlensäure, Essigsäure und Naphtalinsulfonsäure ein.

In das Sulfonaceton konnten bei Wasserbadtemperatur ein bis vier Bromatome eingeführt werden.

II. **Di-β-naphtylsulfonaceton**

gab eine Verbindung mit

1. Hydroxylamin,
2. Ammoniak,
3. Phenylhydrazin, (nicht dargestellt, aber sicher anzunehmen).

III. **β-Naphtyl-p-tolylsulfonaceton**

gab eine Verbindung mit

1. Hydroxylamin,
2. Ammoniak,
3. Phenylhydrazin.

IV. **Naphtylphenylsulfonaceton**

gab eine Verbindung mit

1. Hydroxylamin,
2. Ammoniak.
3. Phenylhydrazin.

Keine Verbindung der Sulfonketone II, III und IV konnte erhalten werden mit

1. Natriumbisulfit,
2. Cyanwasserstoff,
3. Thiophenol.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium für pharmaceutische und synthetische Chemie der Herzgl. Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Geheimer Hofrat und Geheimer Medicinalrat Prof. Dr. Robert Otto und Prof. Dr. Heinrich Beckurss, besonders aber dem Herrn Privatdocenten und Assistenten Dr. Julius Troeger für die mir von ihrer Seite gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.